

Zur Kenntnis der Amid-Iminol-Tautomerie und Versuche zur Synthese von 18-oxygenierten Steroiden

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

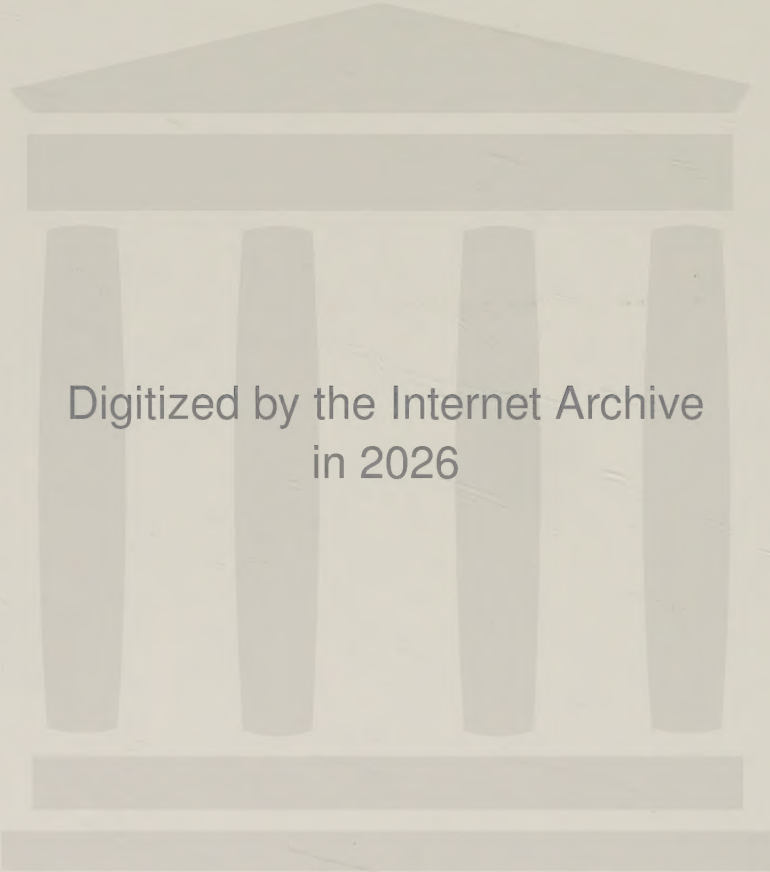
BALTHASAR FISCHER

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Zur Kenntnis der Amid-Iminol-Tautomerie und Versuche zur Synthese von 18-oxygenierten Steroiden

Verkürzte Fassung der

INAUGURALDISSERTATION

zur Erlangung der philosophischen Doktorwürde, vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von

BALTHASAR FISCHER

aus Basel

BASEL

Buchdruckerei Birkhäuser AG.

1956

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät auf Antrag der Herren Professoren Dr. C. A. Grob und Dr. T. Reichstein.

Basel, den 3. Juli 1956.

Prof. Dr. E. Wenk,
Dekan.

Herrn *Balthasar Fischer* wurde von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel am 3. Juli 1956 erlaubt, diese verkürzte Fassung seiner am 3. Juli 1956 genehmigten Inauguraldissertation drucken zu lassen. Die vollinhaltliche Arbeit mit dem Titel:

„Zur Kenntnis der Amid-Iminol-Tautomerie“

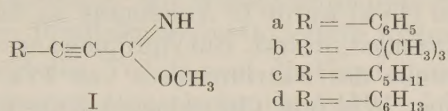
kann eingesehen oder entliehen werden:

1. in der Anstalt für organische Chemie der Universität Basel;
2. in der Universitätsbibliothek Basel;
3. in der Schweizerischen Landesbibliothek in Bern.



Iminoäther substituierter Propiolsäuren

Im Zusammenhang mit der Abklärung der Tautomerie der Säureamidgruppe²⁾ wurden die UV.-Absorptionsspektren einer Reihe von Iminoäthern vom Typus I benötigt. Da keine α, β -acetylenischen bzw. -olefinischen Iminoäther in der Literatur beschrieben zu sein scheinen, wurde die vorliegende Untersuchung unternommen.



Die bekannteste, von *Pinner* aufgefundene Methode zur Herstellung von Iminoäthern beruht auf der Anlagerung von Alkoholen an Nitrile in Gegenwart von Chlorwasserstoff³⁾. Nach *Bühner*⁴⁾ können Iminoäther-Salze durch O-Alkylierung von Säureamiden mittels Alkylsulfaten gewonnen werden. Ebenfalls von Säureamiden ausgehend sollen, nach den Angaben von *Hechelhammer*, Iminoäther durch Umsatz mit Chlorameisensäureester erhältlich sein⁵⁾. Schliesslich führt die Umsetzung der Silberderivate von Säureamiden mit Alkylhalogeniden nach *Tafel* ebenfalls unter O-Alkylierung zu Iminoäthern⁶⁾. Die Übertragung dieser Verfahren auf α, β -acetylenische Säurederivate hat, wie im folgenden gezeigt wird, ergeben, dass einzig die letztgenannte Methode zur Herstellung der äusserst empfindlichen Verbindungen Ia bis d geeignet ist.

So führte die Einwirkung von molaren Mengen Methanol und Chlorwasserstoff auf Phenylpropiolsäurenitril (II) unter verschiedenen

¹⁾ Auszug aus der Dissertation *B. Fischer*, Basel 1956.

²⁾ *C. A. Grob & B. Fischer*, *Helv.* **38**, 1794 (1955).

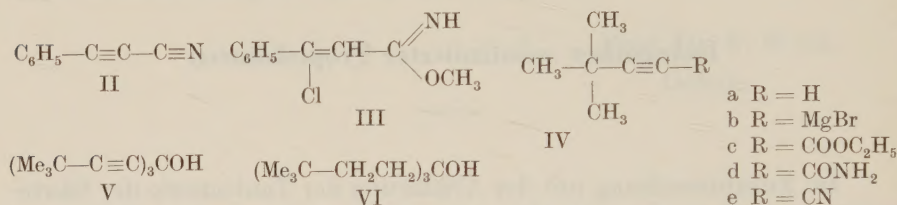
³⁾ *A. Pinner & Fr. Klein*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **10**, 1889 (1877).

⁴⁾ *A. Bühner*, *Liebigs Ann. Chem.* **333**, 289 (1904).

⁵⁾ *W. Hechelhammer*, Deutsche Patentanmeldung F 8181 IV b/12 o, 22, eingereicht 22. 1. 1952. (Wir danken Herrn Dr. *W. Stoll*, Basel, bestens für diese Angaben.)

⁶⁾ *J. Tafel & C. Enoch*, *Ber. deutsch. chem. Ges.* **23**, 103 (1890).

Bedingungen immer nur zum Hydrochlorid des β -Chlorzimtsäure-imino-methyläthers (III). Somit tritt, wie bei gewöhnlichen α, β -ungesättigten Nitrilen⁷⁾, die 1,4-Addition von Chlorwasserstoff an das konjugierte System mit der normalen 1,2-Addition von Methanol erfolgreich in Konkurrenz. Die Verwendung von Schwefelsäure und Methanol führte ebenfalls nicht zum acetylenischen Iminoäther Ia. Das Hydrochlorid von III lässt sich durch vorsichtige Behandlung mit Base in den sehr empfindlichen, aber im Hochvakuum noch destillierbaren Iminoäther III überführen.



Aus sterischen Gründen war eine 1,4-Addition von Chlorwasserstoff an tert. Butylpropionitril IVc bei der *Pinner*-Reaktion weniger zu erwarten. Dieses noch unbekannte Nitril wurde wir folgt hergestellt: Tert. Butylacetylen (IVa) wurde in Anlehnung an die Vorschrift von *Ch. Moureu & R. Delange*⁸⁾ in tert. Butylpropionsäure-äthylester (IVe) übergeführt. An Stelle des Natriumsalzes von IVa wurde aber die *Grignard*-Verbindung IVb mit Chlorameisensäure-äthylester umgesetzt. Bei dieser Reaktion fielen stets grössere Mengen eines Alkohols C₁₉H₂₈O an. Da dieser Alkohol bei der katalytischen Hydrierung unter Aufnahme von 6 Mol Wasserstoff in das bekannte Tri-(tert.-butyl-äthyl)-carbinol (VI) überging, kommt ihm die Struktur V zu. Es handelt sich somit um das Produkt der Folgereaktion des Esters IVc mit der *Grignard*-Verbindung IVb. Das aus dem Ester IVc mit Ammoniak bereitete Amid IVd lieferte bei der Wasserabspaltung mittels P₂O₅ das Nitril IVe.

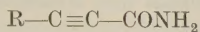
Die Behandlung des Nitrils IVc mit methanolischem Chlorwasserstoff in Äther, Benzol oder Dioxan führte in keinem Fall zur Ausscheidung eines Salzes des Iminoäthers Ib. Hingegen trat schon nach wenigen Min. unter Braunfärbung Verharzung ein. Somit versagt auch in diesem Falle die *Pinner*-Methode.

Die oben genannte Methode nach *Bühner*⁴⁾ wurde am Beispiel des Umsatzes von Phenylpropionsäureamid (VIIa) mit Dimethylsulfat untersucht. Erst bei längerem Erhitzen beider Komponenten in Benzol entstanden geringe Mengen des Methosulfates des Iminoäthers Ia, allerdings unter weitgehender Verharzung. Die aus dem Salz freigesetzte Base war für den vorgesehenen Zweck zu stark verunreinigt.

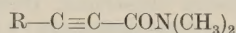
⁷⁾ „Methoden der Organischen Chemie (*Houben-Weyl*)“, Bd. VIII, 698, Stuttgart 1952.

⁸⁾ *Ch. Moureu & R. Delange*, C. r. hebdomadaire Séances Acad. Sci. **136**, 553 (1903).

Ferner wurde versucht, das elegante Verfahren von *Hechelhammer*⁵⁾ auf die Herstellung α , β -acetylenischer Iminoäther zu übertragen. Während aber Acetamid in einem Kontrollversuch mit Chlorameisensäure-äthylester in kurzer Zeit das entsprechende Iminoäther-hydrochlorid lieferte, blieben die Amide VIIa und d auch nach mehrstündigem Erhitzen unverändert.



VII



VIII

a: R = $-\text{C}_6\text{H}_5$; b: R = $-\text{C}(\text{CH}_3)_3$; c: R = $-\text{C}_5\text{H}_{11}$; d: R = $-\text{C}_6\text{H}_{13}$

Wie einleitend erwähnt, führt die Umsetzung der Silberderivate aller vier untersuchten Amide VII a–d mit Methyljodid in Äther in glatter Reaktion zu den gewünschten Iminoäthern Ia–d. Die erhaltenen rohen Basen konnten durch vorsichtige Destillation im Hochvakuum als farblose Flüssigkeiten rein erhalten werden. Im Vergleich zu gesättigten Iminoäthern sind die hier beschriebenen ungesättigten Vertreter sehr unbeständig und gehen im Laufe weniger Stunden in nicht mehr destillierbares, offenbar polymeres Material über. Mit Pikrinsäure konnten Salze erhalten werden, die sich aber beim Umkristallisieren veränderten. Mit Wasser wurden sie zu den entsprechenden substituierten Propiolsäure-methylestern hydrolysiert.

Im experimentellen Teil ist noch die Herstellung der für spektrale Vergleiche²⁾ benötigten Dimethylamide VIIIa–d beschrieben. Nach unseren Erfahrungen ist dazu die Methode von *Boissonnas*⁹⁾ ausgehend vom gemischten Säureanhydrid mit Kohlensäure am besten geeignet. Werden die substituierten Propiolsäureester mit Dimethylamin umgesetzt, so sind die Dimethylamide durch Anlagerungsprodukte des Dimethylamins an die Acetylenverbindung verunreinigt.

Über die UV.-Spektren der Iminoäther Ia–d und der Amide VII und VIIIa–d ist bereits berichtet worden²⁾.

Die Analysen wurden teils von Herrn *E. Thommen*, teils im mikroanalytischen Laboratorium der CIBA Aktiengesellschaft (Leitung Herr Dr. *H. Gysel*) durchgeführt. Wir möchten auch an dieser Stelle Herrn Dr. *H. Gysel* für seine wertvolle Hilfe bestens danken.

Experimenteller Teil.

Die Smp. wurden auf einem *Kofler*-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze $\pm 1^\circ$.

t-Butylpropiolsäure-äthylester (IVc). Eine filtrierte Lösung von Äthylmagnesiumbromid aus 9,8 g Magnesiumspänen und 42 g Äthylbromid in 100 ml absolutem Äther wurde im Verlaufe von 1 Std. unter Rühren und gelindem Erwärmen zu 30 g t-Butylacetylen¹⁰⁾ getropft. Das durch das entweichende Äthan mitgerissene t-Butylacetylen wurde in einer an den Rückflusskühler angeschlossenen Kältefalle zusammen mit etwas Äther kondensiert und wieder in den Reaktionskolben gegeben.

⁹⁾ R. A. *Boissonnas*, *Helv.* **34**, 874 (1951).

¹⁰⁾ Hergestellt nach *P. D. Bartlett & L. J. Rosen*, *J. Amer. chem. Soc.* **60**, 543 (1942). Wir danken Herrn Dr. *B. Hofer* für die Herstellung grösserer Mengen dieser Substanz.

Nach $\frac{3}{4}$ stündigem Kochen begann die *Grignard*-Verbindung des *t*-Butylacetyls auszufallen und die Äthanentwicklung war praktisch beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit 75 ml Äther versetzt und unter Rühren und Kühlen auf -20° auf einmal mit 110 g (ca. 3 Moläquiv.) Diäthylcarbonat versetzt. Die entstehende klare, gelbliche Lösung wurde langsam erwärmt und unter Rühren weitere 2 Std. unter Rückfluss gekocht.

Die erkaltete Reaktionslösung wurde mit Eis und gesättigter Ammoniumchlorid-Lösung zersetzt, die auftretende Emulsion durch Zusatz von wenig 2-n. HCl behoben und die ätherische Lösung abgetrennt. Diese wurde dreimal mit Wasser gewaschen, über Na_2SO_4 getrocknet und eingedampft.

Der flüssige Rückstand wurde in einem *Claisen*-Kolben mit eingebauter *Widmer*-Spirale unter vermindertem Druck destilliert. Nach einem Vorlauf von 99 g Diäthylcarbonat, Sdp. $31-32^{\circ}/17$ mm, destillierten 16,0 g (28%) *tert*.-Butylpropionsäure-äthylester, Sdp. $73-74,5/14$ mm, $n_D^{22} 1,4355^{11}$.

$\text{C}_9\text{H}_{14}\text{O}_2$ (154,21) Ber. C 70,10 H 9,15% Gef. C 70,40 H 9,27%

Der im Destillationskolben verbliebene Rückstand wurde mit heissem Petroläther herausgelöst. Nach dem Abkühlen kristallisierten 9,7 g (45%) Tri-(*t*-butyläthynyl)-carbinol (V), Smp. $102-103^{\circ}$, das zur Analyse bei $0,02$ mm sublimiert wurde.

$\text{C}_{19}\text{H}_{28}\text{O}$ (272,35) Ber. C 83,77 H 10,36% Gef. C 84,06 H 10,46%

Die Hydrierung des obigen ungesättigten Alkohols über Palladium-Kohle in Äthanol lieferte unter Aufnahme von 6 Mol H_2 das bekannte Tri-(*t*-butyläthyl)-carbinol (VI), Smp. $43-45^{\circ 12}$.

t-Butylpropionsäureamid (IVd). Eine Lösung von 15,5 g des Esters IVc in 30 ml Methanol wurde mit 250 ml konz. wässrigem Ammoniak ($d = 0,88$) 8 Std. geschüttelt. Die zuletzt homogene Lösung wurde unter vermindertem Druck auf die Hälfte eingengt, worauf das Amid in praktisch quantitativer Ausbeute ausfiel. Aus Wasser farblose Nadeln, Smp. $92,5-93^{\circ}$.

$\text{C}_9\text{H}_{11}\text{ON}$ Ber. C 67,17 H 8,86 N 11,19%
(125,09) Gef. „ 67,29 „ 8,74 „ 11,15%

t-Butylpropionsäure-dimethylamid (VIIIb). 15,4 g Ester IVc wurden in 100 g einer 20-proz. alkoholischen Lösung von Dimethylamin unter Zusatz von 10 ml Methanol gelöst und 2 Tage bei ca. 20° stehengelassen. Das im Vakuum eingengte Reaktionsgemisch wurde zwischen Äther und Wasser verteilt, die ätherische Lösung mit 10-proz. Essigsäure und Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft.

Der ölige Rückstand (14,0 g) destillierte bei 12 mm unscharf zwischen 65 und 108° , wobei nur die Fraktion bis 91° nach längerer Zeit durchkristallisierte. Kristallisation aus Äther-Petroläther lieferte 3,2 g (21%) VIIIb, Smp. $63,5-64,5^{\circ}$, in feinen weissen Nadeln. Weitere Kristallisation erhöhte den Smp. auf $65-65,5^{\circ}$.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$ Ber. C 70,55 H 9,87 N 9,15%
(153,22) Gef. „ 70,44 „ 10,06 „ 9,28%

Die übrigen Fraktionen obiger Destillation sind durch eine Verbindung mit $\lambda_{\max} 285 \mu$ verunreinigt, welche vermutlich das Anlagerungsprodukt von Dimethylamin an die Dreifach-Bindung in β -Stellung darstellt.

t-Butylpropionsäurenitril (IVe). Ein inniges Gemisch von 9,0 g Amid IVd und 20 g P_2O_5 wurden in einem *Claisen*-Kolben mit offener Flamme erwärmt. Beim Einsetzen der Reaktion wurde mit einer Wasserstrahlpumpe evakuiert, wobei 5,1 g (66%) flüssiges Nitril übergingen. Dieses wurde nochmals bei 23 mm destilliert, Sdp. $46-47^{\circ}$; $n_D^{22} = 1,431$.

$\text{C}_7\text{H}_9\text{N}$ Ber. C 78,46 H 8,47 N 13,07%
(98,14) Gef. „ 78,61 „ 8,51 „ 13,24%

¹¹) *Ch. Moureu & R. Delange*, C. r. hebd. Séances Acad. Sci. **136**, 553 (1903), geben Sdp. $75^{\circ}/15$ mm, aber keine weiteren Daten an.

¹²) *W. J. Sparks, W. J. Peppel & C. S. Marvel*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1351 (1937), geben einen Smp. $44-45^{\circ}$ an.

Das Nitril ist gegen starke Säuren empfindlich und lässt sich deshalb nach den üblichen Methoden äusserst schwer zum Amid IVd hydrolisieren. So lieferte 4,0 g Nitril nach 6wöchigem Stehen mit 40 g konz. H_2SO_4 und Giessen auf Eis 700 mg (16%) Amid, Smp. 93–94°, neben viel verharzten Anteilen.

Beim Einleiten von HCl-Gas in eine Lösung des Nitrils IVe in Äther, Benzol oder Dioxan in Gegenwart von Methanol oder Äthanol bei Temperaturen zwischen –18 und +5° trat rasch Braunfärbung auf, ohne dass Bildung eines Iminoäther-Salzes nachgewiesen werden konnte.

Phenylpropionsäure-dimethylamid (VIIIa). Eine Lösung von 3,0 g Phenylpropionsäurechlorid¹³) in 30 ml abs. Äther wurde zu einer eisgekühlten Lösung von 1,65 g (2 Moläquiv.) Dimethylamin in 30 ml Äther zugetropft. Das Reaktionsgemisch wurde mit Wasser ausgeschüttelt, die ätherische Lösung gewaschen und eingedampft. Das zurückbleibende Dimethylamid (2,6 g) wurde aus heissem Wasser kristallisiert, 2,4 g (67%) weisse Nadeln, Smp. 99,5–100°.

$\text{C}_{11}\text{H}_{11}\text{ON}$	Ber. C 76,27	H 6,40	N 8,09%
(173,20)	Gef. „ 76,27	„ 6,29	„ 7,95%

β -Chlorzimtsäure-imino-methyläther (III). In eine Lösung von 8,93 g Phenylpropionnitril¹⁴) in 2,26 g abs. Methanol und 5 ml abs. Benzol wurde bei 0° 2,6 g trockener Chlorwasserstoff eingeleitet und das Reaktionsgemisch 8 Std. bei 20° stehengelassen. Der ausfallende Kristallbrei des Hydrochlorids wurde abgenutscht und mit Petroläther gewaschen. Das Salz (7,8 g) wurde unter Eiszusatz mit Äther und konz. K_2CO_3 -Lösung geschüttelt, bis sich alles gelöst hatte, die Ätherlösung mit Wasser gewaschen, über festem K_2CO_3 getrocknet und eingedampft. Der ölige Rückstand (5,3 g) wurde bei 13 mm destilliert und lieferte 4,6 g (30%) Iminoäther, Sdp. 129–132°. Nach nochmaliger Destillation bei 0,02 mm Sdp. 75–77°, $n_D^{21} = 1,5758$ (Sdp. 132°/12 mm unter Zers.). $\lambda_{\text{max}}^{\text{MeOH}} = 263 \text{ m}\mu$, $\log \epsilon = 4,14$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{NOCl}$ (195,66)	Ber. C 61,48	H 5,30%	Gef. C 61,64	H 5,04%
--	--------------	---------	--------------	---------

Der Iminoäther verfärbt sich bereits nach wenigen Std. Durch Wasser wird er rasch zu β -Chlorzimtsäure-methylester, Smp. 21,4°¹⁵) hydrolisiert.

Pikrat: In Benzol bereitet, aus Dioxan-Petroläther umgelöst, Smp. 164–165°.

$\text{C}_{16}\text{H}_{13}\text{N}_4\text{O}_8\text{Cl}$ (424,72)	Ber. O 30,10%	Gef. O 30,34%
--	---------------	---------------

β -Chlorzimtsäureamid aus dem Hydrochlorid von III. 0,75 g rohes III-Hydrochlorid wurden offen 5 Min. auf 150° erhitzt. Die entstandene Schmelze wurde nach dem Abkühlen aus Petroläther umkristallisiert. Weisse Nadeln, Smp. 118–119° (Lit.-Smp. 118°¹⁶).

2-Nonin-1-säure-dimethylamid (VIIIId). Eine Lösung von 46,2 g Nonin-säure in 300 ml Chloroform wurde unter Rühren allmählich mit 30,3 g Triäthylamin versetzt und auf 2° abgekühlt. Dann wurde mit 32,4 g Chlorameisensäure-äthylester und nach 15 Min. mit 13,5 g Dimethylamin in 20 ml abs. Äther versetzt, wobei CO_2 -Entwicklung beobachtet werden konnte. Nach 3stündigem Stehen bei Zimmertemperatur wurde im Vakuum eingengt und der entstehende Brei zwischen Äther und verd. Sodalösung verteilt. Die ätherische Lösung wurde mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Destillation des öligen Rückstandes ergab 43,6 g (80%) Dimethylamid, Sdp. 152,2–154°/11 mm, $n_D^{26} = 1,4674$.

$\text{C}_{11}\text{H}_{19}\text{ON}$	Ber. C 72,88	H 10,57	N 7,73%
(181,27)	Gef. „ 72,80	„ 10,41	„ 7,70%

2-Octin-1-säure-dimethylamid (VIIIe) wurde in ähnlicher Weise hergestellt; Sdp. 144°/11 mm, $n_D^{21} = 1,477$.

¹³) S. Ruhemann & R. W. Merriman, J. chem. Soc. **87**, 1389 (1905).

¹⁴) Ch. Moureu & I. Lazennec, Bull. Soc. chim. France [3] **35**, 525 (1906).

¹⁵) K. v. Auwers & E. Schmellenkamp, Ber. deutsch. chem. Ges. **54**, 624 (1921).

¹⁶) T. C. James, J. chem. Soc. **99**, 1626 (1911).

Iminoäther Ia bis d aus der Silberverbindung der Säureamide. Zur Herstellung der Silberverbindungen wurde jeweils 0,1 Mol Amid in 200 ml Äthanol gelöst und mit 0,1 Mol AgNO_3 in 100 ml Wasser versetzt. Unter Zugabe von ca. 70 g Eis und gutem Rühren wurde im Verlaufe von 5 Min. 100 ml 1-n. NaOH zugetropft, wobei sich vorübergehend ausfallendes braunes Silberoxyd rasch in die zunächst weisse Silberverbindung umwandelte. Die gut mit Wasser und Aceton gewaschenen Silberverbindungen wurden mindestens 3 Tage im evakuierten Exsikkator über P_2O_5 zu einem lockeren, orange bis braunem Pulver getrocknet. Ausbeute ca. 95%.

Die vier Iminoäther Ia bis d wurden in gleicher Weise hergestellt. Jeweils 10 g der gut getrockneten Silberverbindungen wurden mit ca. 10 ml abs. Äther und ca. 15 ml Methyljodid über Nacht unter Lichtausschluss geschüttelt (bei Ib nur 6 Std.). Dann wurde rasch durch Watte filtriert, die klare ätherische Lösung vorsichtig im Vakuum eingedampft und der zurückbleibende rohe Iminoäther (ca. 80%) sofort im Hochvakuum destilliert. Eine Verharzung tritt bereits bei der Destillation auf, besonders bei längerem Erhitzen, so dass die Ausbeuten zwischen 30 und 50% lagen. Zur Analyse wurde nochmals im Hochvakuum destilliert.

a) Phenylpropiolimino-methyläther (Ia), Sdp. 59–60°/0,02 mm, $n_D^{24} = 1,5779$ bis 1,5781.

$\text{C}_{10}\text{H}_9\text{NO}$	Ber. C 75,45	H 5,70	N 8,80%
(159,18)	Gef. „ 75,41; 75,28	„ 5,83; 5,81	„ 8,90%

Das in Benzol bereitete Pikrat schmolz bei 204–207°.

b) tert.-Butylpropiolimino-methyläther (Ib), Sdp. 50–51°/0,02 mm, $n_D^{22} = 1,4465$.

$\text{C}_8\text{H}_{15}\text{ON}$	Ber. C 69,03	H 9,41	N 10,06%
(139,20)	Gef. „ 69,29; 69,02	„ 9,44; 9,37	„ 9,94; 10,06%

Das in Benzol bereitete Pikrat schmolz nach dem Umlösen aus Dioxan-Petroläther bei 222–223°.

c) Pentylpropiolimino-methyläther (Ic), Sdp. 40–40,5°/0,02 mm, $n_D^{23} = 1,4625$.

$\text{C}_9\text{H}_{15}\text{ON}$	Ber. C 70,55	H 9,87	N 9,14%
(153,22)	Gef. „ 70,46; 70,47	„ 10,05; 9,80	„ 8,88%

Das Pikrat wurde in Benzol bereitet, Smp. 214–215°.

d) Hexylpropiolimino-methyläther (Id), Sdp. 53–53,5°/0,02 mm, $n_D^{21} = 1,4622$.

$\text{C}_{10}\text{H}_{17}\text{ON}$	Ber. C 71,81	H 10,25	N 8,38%
(167,24)	Gef. „ 71,88	„ 10,04	„ 8,32%

Das Pikrat wurde in Benzol bereitet, Smp. 204–205°.

Zusammenfassung.

Es wurde gefunden, dass α, β -acetylenische Iminoäther, welche bisher nicht bekannt waren, durch Umsatz der Silberderivate von Säureamiden mit Alkylhalogeniden erhalten werden können. Die hier beschriebenen Vertreter Ia–d sind sehr unbeständig und verharzen nach einiger Zeit.

Curriculum vitae

Als Sohn des Max Balthasar Fischer, Kaufmann von Basel, und der Martha geborene Zimmermann, wurde ich, *Alfred Balthasar Fischer*, am 26. Oktober 1930 in Basel geboren.

Nachdem ich während vier Jahren die Primarschule in Riehen besucht hatte, trat ich im Frühjahr 1941 in das Mathematisch-naturwissenschaftliche Gymnasium in Basel ein, wo ich im April 1949 die Maturitätsprüfung bestand.

Anschliessend immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel. Das zunächst begonnene Studium der anorganischen Chemie unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Erlenmeyer wurde im Frühjahr 1952 mit dem Vorexamen abgeschlossen. Im Juni des gleichen Jahres bestand ich das Nebenfachexamen in Physikalischer Chemie und begann im Herbst mit dem organisch-chemischen Praktikum unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. T. Reichstein. Physik als zweites Nebenfachexamen bestand ich im Oktober 1953. Drei Monate später schloss ich das organisch-chemische Praktikum mit dem Vorexamen ab und im April des gleichen Jahres, nach einem Farbenpraktikum unter der Leitung von Prof. Dr. Wizinger, das Vorexamen in Farbenchemie. Anschliessend begann ich die Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. C. A. Grob an der organischen-chemischen Anstalt der Universität Basel. Als letztes Nebenfachexamen bestand ich im Februar 1956 dasjenige in Nationalökonomie.

Während meines Studiums hatte ich 580 Tage Militärdienst zu leisten.

Ich besuchte in Basel die Vorlesungen und Kurse der folgenden Herren Professoren und Dozenten: R. Abderhalden, M. Brenner, Th. Brogle, H. Dahn, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C. A. Grob, F. Grün, P. Huber, H. Kuhn, W. Kuhn, H. Labhardt, E. Miescher, F. Neumark, J. Niehans, T. Reichstein, E. Salin, E. Schlittler, Ch. Tamm, V. F. Wagner, M. Weber, R. Wizinger.

